

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05070540 A**(43) Date of publication of application: **23.03.93**

(51) Int. Cl

C08G 18/08
C08G 18/00
C08G 18/65
C08L 75/04
C09K 21/10
C09K 21/12
E04B 1/94
/(C08G 18/08 , C08G101:00)

(21) Application number: **03262646**(22) Date of filing: **17.09.91**(71) Applicant: **MITSUI KINZOKU TORYO
KAGAKU KK**(72) Inventor: **MARUYAMA HIRONORI
HIRONO ICHIRO
IIZUKA HIROSHI
NAKANISHI HIDEYUKI**(54) **THICK-COATING FOAMABLE FIREPROOF
COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the title composition which can form a coating film of a thickness of 1mm to tens of millimeters when sprayed only once and has a high curing rate, can form a coating film of excellent rust-preventive power within a short time and can form a foamed heat-insulating layer without causing troubles such as cracking, sagging and chipping when heated.

CONSTITUTION: A thick-coating foamable fireproof composition comprising a polyurethane-forming composition comprising the first pack containing a polyol and the second pack containing a polyisocyanate component, wherein at least one of the first and second packs contains expandable graphite, phosphorus or its compound, a branched polyalcohol and a nitrogeous compound blowing agent.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-70540

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/08	NFY	8620-4 J		
18/00	NGP	8620-4 J		
18/65	NEY	8620-4 J		
C 0 8 L 75/04	NFY	8620-4 J		
C 0 9 K 21/10		8318-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-262646	(71)出願人	000174932 三井金属塗料化学株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22)出願日	平成3年(1991)9月17日	(72)発明者	丸山 裕規 千葉県千葉市萩台町628-19
		(72)発明者	広野 一郎 東京都小平市学園東町2-7-22
		(72)発明者	飯塚 弘 千葉県船橋市宮本1-10-9
		(72)発明者	中西 英幸 千葉県船橋市南海神1-3-11
		(74)代理人	弁理士 阿形 明 (外1名)

(54)【発明の名称】 厚塗り発泡性耐火組成物

(57)【要約】

【構成】 ポリオール成分を含む第一液とポリイソシアネート成分を含む第二液とから成るポリウレタン形成性組成物において、第一液又は第二液のいずれかに、

(イ) 膨張性黒鉛、(ロ) リン又はリン化合物、(ハ) 分岐型多価アルコール及び(ニ) 含窒素化合物系発泡剤を配合した厚塗り用発泡性耐火組成物である。

【効果】 1回の吹き付けで1mmないし数10mmの厚さの塗膜を形成しうる上に、硬化速度も大きく、短時間で優れた防錆力の塗膜が得られる。また、加熱すると、割れ、だれ、はぜ落などのトラブルなしに、発泡断熱層が形成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオール成分を含む第一液とポリイソシアネート成分を含む第二液とから成るポリウレタン形成性組成物において、第一液又は第二液のいずれかに（イ）膨張性黒鉛、（ロ）リン又はリン化合物、（ハ）分岐型多価アルコール及び（ニ）含窒素化合物系発泡剤を配合したことを特徴とする厚塗り用発泡性耐火組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、建築物、橋りょう、車両などの主要構造部、例えば鉄骨柱、梁、仕切壁、桁などの耐火被覆剤として用い、火災などで熱が加わったときに発泡又は膨張して熱遮断性の炭化層を形成し、防火の役割を果たす厚塗り用発泡性耐火組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】これまで、鉄骨用耐火被覆としては、ロックウール、石綿などの無機質繊維、パーミキュライト、パーライトなどの耐熱性軽量骨材をセメントやセッコウと混合し、水を加えて混練したものが、一般的であったが、現場施行時のミスト飛散による作業環境の汚染防止の観点から使用が制限される上に、乾燥に長時間を要するという欠点がある。

【0003】また、膨張性黒鉛100重量部に対し、リン又はリン化合物をリン元素量に対し5～300重量部を配合し、これをパテ状に形成した発泡性防火組成物（特開昭55-118987号公報）や、ポリ塩化ビニルや塩素化ポリエチレンのような含塩素ポリマー100重量部に対し、膨張性黒鉛10～150重量部を配合した発泡防火組成物（特開昭56-95941号公報）も知られている。しかし、これらの組成物は、こて塗りや刷毛塗りでも多数回繰り返して塗装する必要があるので、特に厚塗りの場合は、施工に労力と時間を要し、その上乾燥、硬化にも長時間を要するという欠点があり、さらに防錆力も劣るという欠点もある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、現場における1回の塗装で所要の厚さの被覆を形成することができ、しかも硬化に要する時間も、従来のものよりも著しく短縮しうるとともに、周囲の汚染も最小限に抑制可能な発泡性耐火組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、発泡性耐火組成物について種々研究を重ねた結果、二液性ポリウレタン樹脂をベースとし、これに膨張性黒鉛、リン又はリン化合物、低分子量多価アルコール及び含窒素化合物系発泡剤を配合したものが1回の吹付け塗装により、たれを生じることなく厚塗り可能であり、しかも優れた防

錆力を示すことを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0006】すなわち、本発明は、ポリオール成分を含む第一液とポリイソシアネート成分を含む第二液とから成るポリウレタン形成性組成物において、第一液又は第二液のいずれかに（イ）膨張性黒鉛、（ロ）リン又はリン化合物、（ハ）分岐型多価アルコール及び（ニ）含窒素化合物系発泡剤を配合したことを特徴とする厚塗り用発泡性耐火組成物を提供するものである。

10 【0007】本発明においては、ベースとなる組成物を形成させるために、ポリオール成分を含む第一液とポリイソシアネート成分を含む第二液とが用いられる。この際のポリオール成分とポリイソシアネート成分としては、これまで常温硬化型二液性ポリウレタン樹脂において通常使用されているものの中から任意に選ぶことができる。

【0008】このようなポリオールとしては、例えば有機ジカルボン酸と2個以上の水酸基をもつ多価アルコール、あるいはこれらとラクトンとから誘導される単位を含むポリエステルポリオールや、上記の多価アルコールから誘導される単位を含むポリエーテルポリオールや、これらの両方の単位を含むポリエーテルポリエステルポリオールなどがあるが、これ以外にヒマシ油、ヒマシ油変性ポリオール、エポキシ変性ポリオール、シリコン系ポリオール、アクリル変性ポリオールなども用いられる。これらのポリオールは、分子量300～3000、水酸基価50～350の範囲のものが好ましい。

【0009】上記のポリエステルポリオールを形成するための有機ジカルボン酸の例としては、フタル酸、アジピン酸、マレイン酸、二量化リノレイン酸などがあり、また多価アルコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリールなどがある。さらに、ラクトンの例としては、ブチラクトン、バレロラクトンなどがある。

【0010】本発明で用いる第一液には、これらのポリオール成分に加え、生成するポリウレタン樹脂の物性を改善するために、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールのようなジオール類やエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、4, 4'-メチレンジアニリン、2, 2'-ビス(p-アミノフェニル)プロパン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノフェニルメタン、1, 2'-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタンのようなジアミン類を必要に応じ含ませることができる。

【0011】次に第二液に含ませるポリイソシアネートの例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、オク

タメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルプロピレン-p, p'-ジイソシアネートなどがある。

【0012】本発明における第一液と第二液の使用割合は、通常、第一液中に含まれる成分の活性水素の合計モル数と、第二液中に含まれる成分のイソシアネート基の合計モル数との比が2:3ないし3:2になる範囲内で選ぶのが好ましいが、必要に応じ一方の成分をより過剰に用いることもできる。

【0013】本発明組成物では、上記のベース組成物に対し、(イ)膨張性黒鉛、(ロ)リン又はリン化合物、(ハ)分岐型多価アルコール及び(ニ)含窒素化合物系発泡剤を含有させることが必要である。

【0014】本発明で用いる膨張性黒鉛とは、加熱すると黒鉛層間に存在する化合物が熱分解して全体が膨張する性質をもつ黒鉛のことであり、この熱分解する層間化合物としては、例えば黒鉛酸性硫酸塩、ナトリウム黒鉛、カリウム黒鉛、ハロゲン化黒鉛、黒鉛酸化物、塩化アルミニウム黒鉛化合物、塩化第二鉄黒鉛などが知られている。この膨張性黒鉛は、通常、ポリウレタン樹脂100重量部当り10~100重量部の範囲になる割合で配合される。これよりも量が少ないと、耐火性が不十分になるし、これよりも量が多いと、加熱時に剥離して防火の割合を果さない上に、被覆時の機械的強度が低くなる。

【0015】次に、リン又はリン化合物は、脱水触媒として作用し、熱が加えられたときに、成分中の有機物を脱水、炭化して防火炭化層を形成させるとともに、自らも防火性の無機質リン酸膜を形成し、また、膨張性黒鉛の発泡を促進して耐火効果を一層向上させる。このようなリン化合物としては、五酸化リン、亜リン酸、正リン酸、ポリリン酸、リン酸アンモニウム、リン酸三ナトリウム、トリクレジルホスフェート、メラミンホスフェート、ウレアホスフェート、五塩化リン、オキシ塩化リンなどを挙げることができるが特に好適なのは、ポリリン酸アンモニウム及びそのアンモニウムの一部をメラミンで置換したものである。そのほか、必要に応じリン系可塑剤として、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェートなどを加えることもできる。これらのリン又はリン化合物は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。このリン又はリン化合物は、リン元素量に換算して膨張性黒鉛100重量部当り10~150重量部、好ましくは20~100重量部の範囲で配合する。これよりも少ない量では、効果が不十分であるし、またこれよりも多くすると、被覆したときの機械的強度が低下する。

【0016】次に、本発明組成物において配合される分岐型多価アルコールとは、第四炭素原子をもつ多価アルコールを意味し、このようなものとしては、例えばペン

タエリトリオール、テトラエタノールメタン、ジペンタエリトリオール、トリペンタエリトリオールなどがある。この分岐型多価アルコールは、加熱すると、膨張したのち、脱水触媒により炭化されて防火性の優れた発泡炭化層を形成する。このものは、膨張性黒鉛100重量部当り5~30重量部の範囲内で用いられる。これよりも量が少ないと熱が加えられたときに膨張が不十分になるし、またこれよりも量が多いと、加熱により軟化して、被覆が炭化する前に流れ出し、十分な防火性能を発揮することができなくなる。

【0017】本発明組成物においては、発泡剤として含窒素化合物系発泡剤が用いられる。このものは、加熱すると、窒素ガスやアンモニアガスを多量に発生して燃焼を防止する。このような発泡剤としては、例えばメラミン、ジシアングリアミド、アゾジカルボイミド、尿素などを挙げることができる。これらの発泡剤は膨張性黒鉛100重量部当り、5~30重量部の範囲で用いられる。これよりも量が少ないと発泡が不十分になるし、これよりも多くなると、発泡剤自体が燃焼剤として作用し、防火性能を十分に発揮されない。なお、必要に応じて、加熱時の水の蒸発熱による昇温を抑制するために、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、タルクなどの結晶水をもつ化合物を加えることもできる。

【0018】本発明における(イ)ないし(ニ)成分は、第一液又は第二液のいずれにも配合することができるが、活性水素をもつ化合物例えば(ハ)の分岐型多価アルコールや、(ニ)のアミノ化合物は、ポリイソシアネートと反応するので、第一液に配合する必要がある。

【0019】本発明組成物には、前記した必須成分の外に、必要に応じ、シリカ、タルク、硫酸バリウム、酸化チタンのような体質顔料、アイアンオキシドイエロー、ライトイエロー50、アイアンオキシドブラウン、アイアンオキシドレッド、ライトブル100、クロムオキシドグリーンGNのような着色顔料、有機スズ化合物、有機鉛化合物のような触媒、脱水剤など、通常の常温硬化型二液性ポリウレタン樹脂塗料に慣用されている補助成分を含有させることができる。これらの成分は、第一液又は第二液のいずれに配合してもよい。

【0020】本発明組成物は、例えば図1に示すようなスプレー装置を用いて施工することができる。すなわち、第一液タンク1及び第二液タンク1'に貯蔵された第一液と第二液は、圧送ポンプ2, 2'によりそれぞれ調節バルブ4, 4'を経て、ヒーター5, 5'により加熱され、混合室に送られ、ここで所要の割合に混合され、スタティックミキサー8でさらに混合されたのちスプレーガン9によって所定の表面に吹き付けられる。6, 6'及び6''は所定量を秤量して供給するための計量ポンプである。

【0021】このようにして、1回の吹き付塗装によ

り、所望の厚さの塗膜を形成することができる。したがって本発明組成物は、例えば一般住宅の外壁、天井、屋根、床など、ビルディングの鉄骨、橋げた、車両の外表面などに施工して防火層とするのに好適である。

【0022】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1～4、比較例 1～3

ポリエステルポリオール（伊東製油社製、精製ヒマシ油）72重量部とポリエーテルポリオール（旭電化社製、アデカレンジ6060B）19重量部と3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノフェニルメタン8重量部と4,4'-メチレンジアニリン1重量部とを混合して、ポリオール成分混合物を調製した。

【0023】このポリオール成分混合物100重量部を110℃に加熱し、この中にポリリン酸アンモニウム（住友化学工業社製、スミセーフPM）、メラミン、ペンタエリトリール及び膨張性黒鉛を表1に示す量で加え、約5時間かきまぜたのちジブチルスズジラウレート0.02重量部を添加してさらに30分間かきまぜることにより第一液を調製した。

【0024】次に、第二液として粗製ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート（三井東圧化学社製、CR200）を用い、図1に示すスプレー装置によって、鋼板（250mm×150mm）に塗布し、試料とした。この際の第一液と第二液の使用割合は、第一液中の水酸基とアミノ基の合計モル数に対する第二液中のイソシアネート基の合計モル数の比が約1になるように選んだ。このようにして得た塗膜試料について、加熱時の物性測定試験を行いその結果を表1に示す。なお、各物性*30

*の測定は以下の方法によって行った。

【0025】（1）発泡層均一性

試料を耐火板上に置き、約900℃の炎を吹き付けて発泡させ、その発泡状態を観察し、以下のように評価した。

○：全体が均一、△：一部不均一の部分あり、×：全体として不均一

【0026】（2）たれ、割れ落ち性

試料を垂直に保持し、約900℃の炎を吹き付けて、塗膜が完全に炭化するまで、その状態の変化を観察した。

【0027】（3）空洞発生

発泡層を切り取り、その断面を観察し、発泡層中に空洞が生じているか否かを調べ、以下のとおり評価した。

○：空洞なし、△：小さな空洞あり、×：大きな空洞あり

【0028】（4）発泡倍率

発泡層を切り取り、その厚さを測定し、初期膜厚に対する倍率を求めた。試料を耐火板上に置き、900℃の炎を吹き付けて完全に発泡させたのち、発泡前の体積と発泡後の体積の比をもって発泡倍率とした。

【0029】（5）発煙量

発煙の量を目視で観察し、相対比較を行った。

【0030】（6）発泡層強度

発泡層を指で圧迫し、その硬さ、もろさ、靱性を調べ、相対的な比較を行った。

【0031】（7）耐塩水性

鋼板（70mm×150mm）に塗装したテストピースを、塩水噴霧試験機（35℃、塩水濃度5%）で3000時間曝露し、発錆の程度を観察した。

【表1】

例		実 施 例				比 較 例		
		1	2	3	4	1	2	3
成分重量部	バ イ ン ダ ー	100	100	100	100	100	100	100
	ポリリン酸アンモニウム	50	82	50	50	—	80	60
	メ ラ ミ ン	15	15	—	—	—	15	15
	ペンタエリトリトール	32	—	30	44	—	32	52
	膨 張 性 黒 鉛	30	30	30	44	127	—	—
	水酸化アルミニウム	—	—	30	—	—	—	—
試験結果	発 泡 層 均 一 性	○	○	○	○	×	△	△
	た れ 、 割 れ 落 ち 性	なし	なし	なし	なし	はせ落ち	たれ落ち	たれ落ち
	空 洞 発 生	○	○	○	○	—	△	△
	発 泡 倍 率	8~10	8~10	10~13	10~13	—	10	8
	発 煙 量	少	少	少	少	少	多	多
	発 泡 層 強 度	強	やや強	強	強	—	軟	やや軟
果	耐 塩 水 性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	—	異常なし	異常なし

【0032】

【発明の効果】本発明組成物は、1回の吹き付けで1mmないし数10mmの厚さの塗膜を形成しうる上に、硬化速度も1~3時間と短かく、施工時間を著しく短縮することができ、しかも防錆力も優れている。また加熱時に、効率よく発泡断熱層を形成することができ、この間割れ、だれ及びはぜ落ちは認められず、被塗物の昇温を抑制し、発煙量も少ないという利点がある。

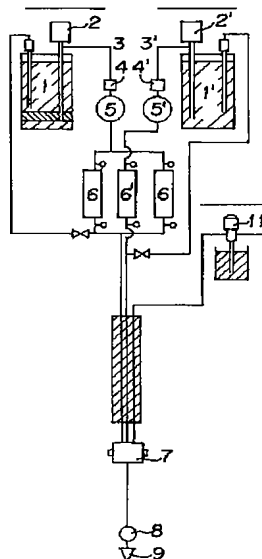
【図面の簡単な説明】

*【図1】 本発明組成物の塗布に用いられるスプレー装置の1例を示す説明図。

【符号の説明】

- 1 第一液タンク
- 1' 第二液タンク
- 2, 2' 圧送ポンプ
- 5 ヒーター
- 7 混合室
- *30 9 スプレーガン

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 0 9 K 21/12

E 0 4 B 1/94

//(C 0 8 G 18/08

101:00)

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

8318－4H

E 2118－2E